Der Einfluß des Palladiumgehaltes in Legierungen auf Tiefung und auf Aufhebung der Verfärbungsmöglichkeiten durch Schwefelwasserstoff

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

der

Hohen Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

vorgelegt von

GERHARD HAUBENREISSER

Zahnarzt aus Berlin-Tempelhof, Arnulfstraße 74

Tag der Promotion: 7. Juni 1937

1937

M 108

Aus dem zahnärztlichen Institut der Universität Berlin
Abteilung für Metallurgie und Materialkunde
Prof. Dr. Schönbeck

Der Einfluß des Palladiumgehaltes in Legierungen auf Tiefung und auf Aufhebung der Verfärbungsmöglichkeiten durch Schwefelwasserstoff

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

der

Hohen Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

vorgelegt von

GERHARD HAUBENREISSER

Zahnarzt aus Berlin-Tempelhof, Arnulfstraße 74

Tag der Promotion: 7. Juni 1937

1937

Druck: Buchdruckerei „Silesia", Berlin NO 55, Marienburger Straße 28

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Siebeck
Referent: Prof. Dr. Schönbeck
Korreferent: Prof. Dr. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535702_0064

Der Einfluß des Palladiumgehaltes in Legierungen auf Tiefung und auf Aufhebung der Verfärbungsmöglichkeiten durch Schwefelwasserstoff

Einleitung: Noch bis vor wenigen Jahren waren die gebräuchlichsten Prothesenmetalle die auf der Gold-Silberbasis mit hohem Goldgehalt aufgebauten Legierungen. Diese Legierungen besitzen je nach Verwendungsart die verschiedensten mechanischen Eigenschaften. Bei vorschriftsmäßiger Verarbeitung, die außerordentlich einfach und leicht zu befolgen ist, sind keine Veränderungen, z. B. in bezug auf Mundbeständigkeit und Aussehen, zu befürchten. Seit einigen Jahren ist man genötigt, aus wirtschaftlichen Gründen von diesen Dentalgolden abzugehen und das teure Gold durch Komponenten, die leichter zugänglich und billiger sind, zu ersetzen. So entstanden die weißen Edelmetall-Legierungen, die nur noch einen geringen Prozentsatz an Gold enthalten, im wesentlichen aber auf dem System Silber-Palladium, also auch auf Edelmetallen, aufgebaut sind. Diese neuen zahnärztlichen Legierungen sind als neuer Werkstoff zu bewerten, der hinsichtlich seiner Verarbeitung besondere Vorschriften erfordert, um die günstigsten Eigenschaften wirksam werden zu lassen. Im Vergleich zu den Goldlegierungen ist die Verarbeitung schwieriger und die Verfärbung im Munde leichter möglich infolge des hohen Silbergehaltes. Um die Verfärbungsmöglichkeit zu verringern, hat man den Palladiumgehalt möglichst hoch gewählt, während man zur Verbesserung der Verarbeitung Gold den Legierungen beigefügt hat.

Die folgenden Untersuchungen, die sich auf die Verfärbung, das elektrolytische Verhalten und die Zähigkeit beziehen, sollen einen Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Palladiumgehaltes auf die Eigenschaften der Silber-Palladium-Legierung darstellen. Gleichzeitig wurden von den verschiedenen Legierungen Schliffbilder zur Beurteilung hergestellt.

Zur Untersuchung kamen Bleche von 0,25 mm Stärke der binären Legierung aus Silber und Palladium in 8 verschiedenen Zusammensetzungen:

1. Ag + 1% Pd - Zusatz,
2. „ + 2% „ „ ,
3. „ + 5% „ „ ,
4. „ + 10% „ „ ,
5. „ + 15% „ „ ,
6. „ + 20% „ „ ,
7. „ + 25% „ „ und
8. „ + 30% „ „ .

Aus diesen 8 Blechen wurden 5 Serien zu 8 Blechstreifen hergestellt, die dann verschieden vorbehandelt wurden: 1. Serie: 8 Ag/Pd-Blechstreifen mit ansteigendem Palladiumzusatz im Anlieferungszustand; 2. Serie: 8 Ag/Pd-Blechstreifen, die eine Stunde lang im elektrischen Ofen auf 800° erhitzt und in Eiswasser abgeschreckt wurden, 3. Serie: 8 Ag-Pd-Blechstreifen, die auch eine Stunde lang auf 800° erhitzt und langsam abgekühlt wurden, 4. Serie: 8 Blechstreifen, die eine Stunde lang auf 500° erhitzt und dann in Eiswasser abgeschreckt wurden und 5. Serie: 8 Blechstreifen, die eine Stunde lang auf 500° erhitzt und darauf langsam abgekühlt wurden.

I.

Untersuchung auf Verfärbung durch Schwefelwasserstoff.

Die Ursachen der Verfärbung können folgende sein:

1. Ungenügende Mundpflege: Hier ist die Verfärbung durch einen leicht entfernbaren Belag, Film, hervorgerufen.

2. Elektrolytische Vorgänge:

a) durch falsche Behandlung von Legierungen. Diese Verfärbung wird durch den inneren Aufbau, d. h. durch Konzentrationsänderungen innerhalb der Legierungen verursacht. Nach Schönbeck[1]) wird jede Legierung, die nicht einheitlicher Struktur, also heterogen, ist, sich im Munde verfärben;

b) durch Kombination mit anderen Metallen im Munde.

[1]) Akademie für zahnärztliche Fortbildung der „Zahnärztlichen Mitteilungen", Nr. 5, 12. Juli 1936: „Die Ursachen der Verfärbung von Metallprothesen im Munde" von Prof. Schönbeck.

3. Erwähnenswert ist noch eine Verfärbung, die nicht auf Korrosion beruht. Sie entsteht durch den Schwefelwasserstoff im Munde, der selbst Feingold verfärben kann. Gerade diese Verfärbungsmöglichkeit interessiert uns, weil wir bei den Silber-Palladium-Legierungen mit der im hohen Prozentsatz vorhandenen Silberkomponente zu rechnen haben.

Die folgenden Verfärbungsversuche beschränken sich auf die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes. Zu diesem Zwecke wurden ein ungefähr 1 cm^2 großes Stück von jedem Blechstreifen der 5 Serien abgeschnitten. Diese 40 Blechstücke, die verschieden vorbehandelt waren, wurden 20 Stunden über in konzentriertes Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ gelegt. Die Entwicklung von H_2S aus $(NH_4)_2S$ ist bekanntlich folgendermaßen:

$$(NH_4)_2S = NH_3 + NH_4HS$$
$$NH_4HS = NH_3 + H_2S.$$

Es war nun interessant, folgende Feststellungen zu machen (siehe Tabelle 1):

	Anlieferung	800° abgeschr.	800° langs.	500° abgeschr.	500° langs.
Ag + 1% Pd	matt-grau-blau	matt-grau-blau	matt-grau-blau	matt-grau-blau	matt-grau-blau
+ 2% „	„ „	„ „	„ „	„ „	„ „
+ 5% „	„ „	„ „	„ „	„ „	„ „
+ 10% „	„ „	„ „	„ „	„ „	„ „
+ 15% „	helles glänzendes leicht gesprenk. grau-weiß	glänzendes helles leicht gesprenk. grau-weiß	glänzendes helles leicht gesprenk. grau-weiß	glänzendes helles leicht gesprenk. grau-weiß	glänzendes helles leicht gesprenk. grau-weiß
+ 20% „	nicht verfärbt	nicht verfärbt	nicht verfärbt	nicht verfärbt	nicht verfärbt
+ 25% „	„ „	„ „	„ „	„ „	„ „
+ 30% „	„ „	„ „	„ „	„ „	„ „

Tabelle 1: Die Verfärbung durch H_2S nach ungefähr 20 Stunden.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, hatte die verschiedene Vorbehandlung der Werkstücke gar keinen Einfluß auf die Verfärbung durch Schwefelwasserstoff. Bei den Blechen bis zu 10% Palladiumzusatz ist eine deutliche matt-graublaue Verfärbung sichtbar, die sich durch einen dicken Belag darstellt, der ziemlich fest dem Werkstück anhaftet. Es handelt sich hierbei um Schwefelsilber. Bei 15% Palladiumzusatz aller

Serien stellt man einen Uebergang zur Farbbeständigkeit fest. Ja, man kann sagen: Mit 15% Pd-Zusatz ist die binäre Silber-Palladium-Legierung praktisch resistent: Die Werkstücke sehen nur noch leicht gesprenkelt aus (Tabelle 1). Steigt der Palladiumgehalt weiter an, so zeigen sich nicht mehr die geringsten Spuren einer Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

Wie ist nun diese H_2S-Wirkung zu erklären? Prof. Schönbeck zitiert in einem Aufsatz der „Akademie für Zahnärztliche Fortbildung"[2]: „Interessant ist die Tatsache, daß Goldlegierungen, die kein Silber, sondern nur Kupfer enthielten, wesentlich resistenter waren (gemeint ist die Resistenz gegenüber dem Schwefelwasserstoff). Es scheint doch so, als ob die Silberkomponente, die ja besonders empfindlich ist gegen Schwefelverbindungen, die Resistenzgrenze gegen Verfärbung gleichzeitig verschiebt..." Es scheint so, als wenn bis nur 10% Pd-zusatz das Palladium nicht genügend schützend wirkt, während bei einem höheren Pd-gehalt die Atome des letzteren im Raumgitter des Mischkristalles die Silberatome schützend umgeben. Die Versuche bestätigen diese Anschauung, tritt doch bei einem höheren Palladiumzusatz keine Verfärbung mehr auf. Aus Gründen der Verfärbungsgefahr enthalten z. B. einige Silber-Palladium-Legierungen bis zu 30% Palladium. Nach meinen Ergebnissen (Tabelle 1) würde ein Palladiumzusatz von 20% genügen. Je höher der Palladiumgehalt in einer Legierung wird, desto höher steigt auch ihr Solidus-Punkt. Da hierdurch die Bearbeitung erschwert wird, war es von Interesse zu erfahren, wie sich die Legierungen mit steigendem Palladiumgehalt bei Biegungs- und Tiefungsbeanspruchung verhalten.

Ia.

Spannungsmessungen.

In enger Beziehung zur Verfärbungsmöglichkeit stehen Spannungsdifferenzen, also elektrolytische Vorgänge, die durch Kombination mit anderen Metallen im Munde auftreten. So wurden Spannungsmessungen zwischen Feingold und den Silber-Palladium-Legierungen mit ansteigendem Palladiumgehalt und verschiedener Vorbehaltung (siehe Seite 6) in 1%iger Milchsäure durchgeführt, die die Arbeitsspannung und die absolute Potentialdifferenz angaben. Die Arbeitsspannungen wurden mit dem Millivoltmeter gemessen, während die absolute Spannungs-

[2]) Akademie für Zahnärztliche Fortbildung der „Zahnärztlichen Mitteilungen" Nr. 5, 12. Juli 1936: „Die Ursachen der Verfärbung von Metallprothesen im Munde" von Prof. Dr. Schönbeck.

differenz mit dem „Pehavi"-Apparat der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., festgelegt wurde.

Arbeitsstrom zwischen Silber-Palladium-Legierung und Feingold in 1%iger Milchsäure, gemessen mit dem Millivoltmeter in Abständen von je 30 Sekunden:

Pd Gehalt	Auslieferungs-zustand				einstündiges Erhitzen auf 500° langsam abgek.				einstündiges Erhitzen auf 500° in Eiswasser abgeschreckt				einstündiges Erhitzen auf 800° langsam abgek.				einstündiges Erhitzen auf 800° abgeschreckt			
zu Ag	30"	60"	90"	120"	30"	60"	90"	120"	30"	60"	90"	120"	30"	60"	90"	120"	30"	60"	90"	120"
1 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0	0
2 %	0,3	0,15	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,3	0	0	0	0,25	1,15	0	0
5 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0,3	0,25	0,15	0
10 %	0,25	0,15	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0	0	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0
15 %	0,05	0	0	0	0,15	0,1	0	0	0,3	0,2	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0
20 %	0,05	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,2	0,1	0	0	0	0	0
25 %	0,15	0,1	0	0	0	0	0	0	0,15	0,15	0,05	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0
30 %	0,15	0,05	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,15	0,1	0	0	0	0	0	0

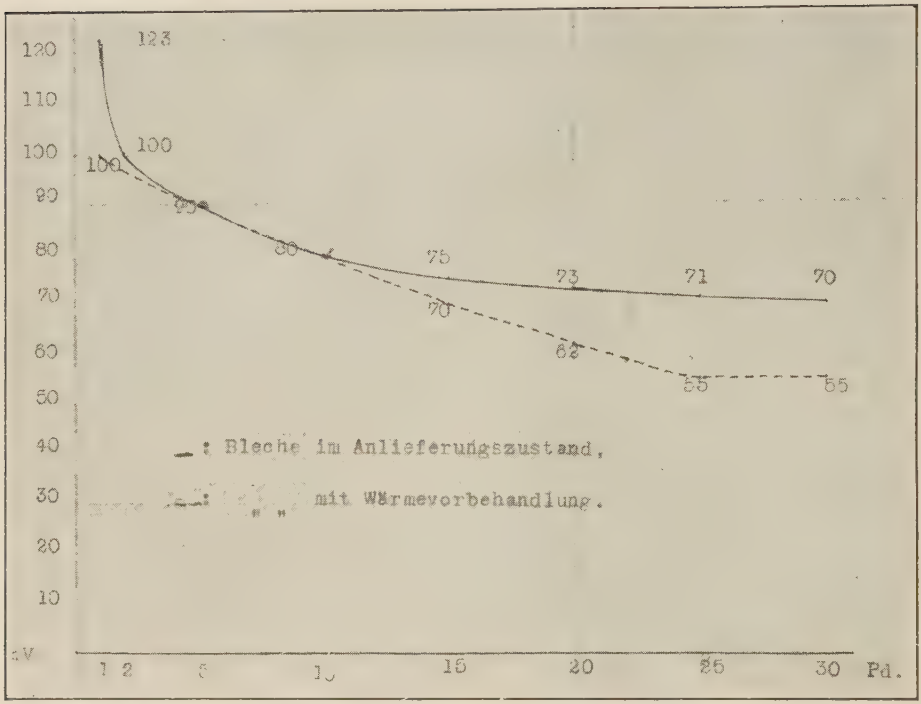
Tabelle 2: Arbeitsspannung.

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, besteht praktisch zwischen Feingold und den verschiedenen Silber - Palladium - Legierungen kein Spannungsunterschied.

Die Messungen mit dem „Pehavi-Apparat ergaben sehr interessante Kurven in bezug auf die Vorbehandlung, d. h. Anlieferungszustand und Wärmebehandlung.

Aus dem Verlauf der Konzentrationskurven geht hervor, daß mit Zunahme des Palladiumgehaltes die Legierungen edler werden. Ferner ist ersichtlich, daß die Bleche im Anlieferungszustand eine etwas höhere Spannungsdifferenz aufweisen als die durch Wärme vorbehandelten Bleche. Schon Tamann hatte festgestellt[3]), daß durch mechanische Behandlung Legierungen an der Oberfläche unedler werden können. Seine Feststellung trifft also auch auf die untersuchten Legierungen zu.

[3]) Lehrbuch für Materialkunde von Prof. Dr. Schönbeck.



Tafel 3: Messungen mit dem „Pehavi"-Potentiometer.

II.

Biegeproben.

Die Biegeproben wurden ausgeführt, um die Zähigkeit zu bestimmen. Kürzlich wurden von Spanner[1]) Messungen der Zähigkeit bei Dentalgolden und den weißen Edelmetall-Legierungen vorgenommen: „ . . . wurden Blechstreifen von 0,5 mm Dicke und 5 mm Breite geprüft und die Zähigkeit mit derjenigen gebräuchlicher Goldlegierungen verglichen. Während bei den meistverarbeiteten Goldlegierungen 70 bis 100 Biegungen in weichem Zustand gemessen wurden und 50 bis 80 nach dem Vergüten, hielten die verschiedenen weißen Edelmetall-

[1]) Spanner, Sonderdruck der „Deutschen Dentistischen Wochenschrift" aus Nr. 25, 1936: „Palladium-Silber-Legierungen".

Legierungen weniger aus. Am günstigsten waren die Zahlen bei den Kronenlegierungen, die mit 60 bis 70 Biegungen annähernd die Zähigkeit der Goldlegierungen besitzen. Die Guß- und Drahtlegierungen hielten dagegen nur 30 bis 50 Biegungen in weichgeglühtem Zustand und 15 bis 30 Biegungen nach dem Vergüten aus. Keine der Legierungen war nach normaler Behandlung spröde. Die Zähigkeit der weißen Edelmetall-Legierungen ist also geringer als diejenige der Gold-Legierungen". Die Biegungsversuche der Bleche mit ansteigendem Palladiumgehalt wurden folgendermassen ausgeführt: Jedes der 40 Blechstücke wurde in einen Feilkloben gespannt, der noch nicht an seinen Backen abgenutzt sein durfte, und das freie Ende des Werkstückes in eine Flachzange genommen. Nun wurde es im Winkel von 90° scharf umgebogen, einmal nach rechts, dann wieder zurück in die Gerade, dann weiter um 90° scharf nach links und wieder zurück in die Gerade. Jede Abknickung um 90° zählte als eine Biegung. Da die Walzlinien senkrecht und parallel zueinander verliefen, waren auch die Ergebnisse der Biegungen parallel und senkrecht zu den Walzlinien gleich. Die Biegewerte sind in der Tabelle 4 wiedergegeben:

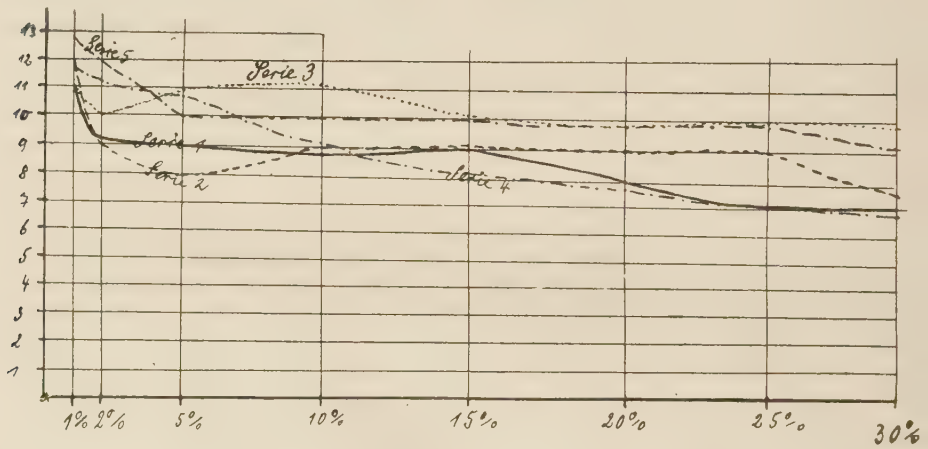
	1 % Pd.-Zusatz			2 % Pd.-Zusatz			5 % Pd.-Zusatz			10 % Pd.-Zusatz			15 % Pd.-Zusatz			20 % Pd.-Zus.			25 % Pd.-Zusatz			30 % Pd.-Zus.		
Serie 1 Auslief.-znstand	11	11	11:11	9	10	9:9,3	9	9	9:9	9	9	8:8,7	9	9	9:9	8	8	8:8	7	8	7:7,3	8	7	8:7,3
Serie 2 800° abgeschr.	12	12	12:12	9	9	9:9	8	7	9:8	9	9	9:9	10	9	9:9,3	9	9	9:9	9	9	9:9	7	9	8:8
Serie 3 800° langsam abgek.	11	11	11:11	9	11	10:10	11	11	11:11	11	12	11:11,3	10	9	10:9,6	10	9	10:9,6	9	10	11:10	10	9	10:9,6
Serie 4 500° abgeschr.	11	12	12:11,7	11	11	12:11,3	11	11	10:10,7	11	9	9:9,7	9	8	8:8,3	8	8	8:8	8	7	7:7,3	7	7	7:7
Serie 5 500° langsam abgek.	13	12	13:12,7	13	12	12:12,3	10	10	11:10,3	10	10	10:10	9	11	10:10	10	9	10:9,7	10	10	9:9,7	9	9	10:9,3

Tabelle 4: Ergebnisse der Biegeproben.

Sehr deutlich ist bei allen Serien ein Absinken der Biegungszahl bis 2% Palladiumgehalt festzustellen, d. h. die Zähigkeit wird geringer. Bei weiterem Palladiumzusatz sieht man bei der Serie 1 (im Anlieferungszustand) ein Gleichbleiben der Biegungszahl bis zu 15%. Von 15 bis 30% Pd-gehalt nimmt die Zähigkeit ab. Bei der Serie 2 — durch Eiswasser abgeschreckte Bleche nach einstündigem Erhitzen auf 800° — wird eine Abnahme der Zähigkeit bis 5% Pd-zusatz beobachtet. Darauf nimmt die Zähigkeit in geringem Maße bis 15% Pd-gehalt zu, bleibt bis 25% konstant, um dann verhältnismäßig schnell abzunehmen. Bei der Serie 3 (siehe S. 6) steigt von 2% Pd-zusatz die Zähigkeit bis 10% an, nimmt bis 15% wieder etwas ab, bleibt dann aber bis zu 30% Pd-gehalt ungefähr gleich. Bei der Serie 4 (S. 6) nimmt die Zähigkeit mit ansteigendem Palladiumgehalt langsam und gleichmäßig ab. Bei den Blechen der Serie 5 stellt man ein ähnliches Verhalten wie bei Serie 2 fest: Abnahme der Zähigkeit von 2% bis ungefähr 5% Pd-gehalt, gleiche Zähigkeit von 10% bis 25%, Abnahme bis 30% Palladiumgehalt. Der Einfluß des Palladiumgehaltes auf die Zähigkeitsresultate wird deutlicher, wenn man sie zu einer entsprechenden Kurve zusammengestellt hat:

Biegungen

Tafel 5: Zähigkeitskurven.



Palladiumgehalt.

Wenn man die Legierungen nach ihrem Palladiumgehalt und die Werte des Anlieferungszustandes und der Wärmebehandlung in eine Tabelle (Tabelle 6) einträgt, so erkennt man, daß

1. mit Zunahme des Palladiumgehaltes die Zähigkeit abnimmt und

2. daß, wie zu erwarten war, ein langsames Abkühlen nach der Wärmebehandlung größere Zähigkeit bedingt.

Tabelle 6: Biegungszahlen von 10% bis 30% Pd-Zusatz.

Pd.-Gehalt	Auslieferungszustand	einstündiges Erhitzen anf 500°		einstündiges Erhitzen auf 800°	
		langsam abgek.	in Eiswasser abgeschreckt	langsam abgek.	in Eiswasser abgeschreckt
10 % Pd	8,7	10	9,7	11,3	9
15 % Pd	9	10	8,3	9,6	9,3
20 % Pd	8	9,7	8	9,6	9
25 % Pd	7,3	9,3	7,3	10	9
30 % Pd	7,3	9,3	7	9,7	8

III.

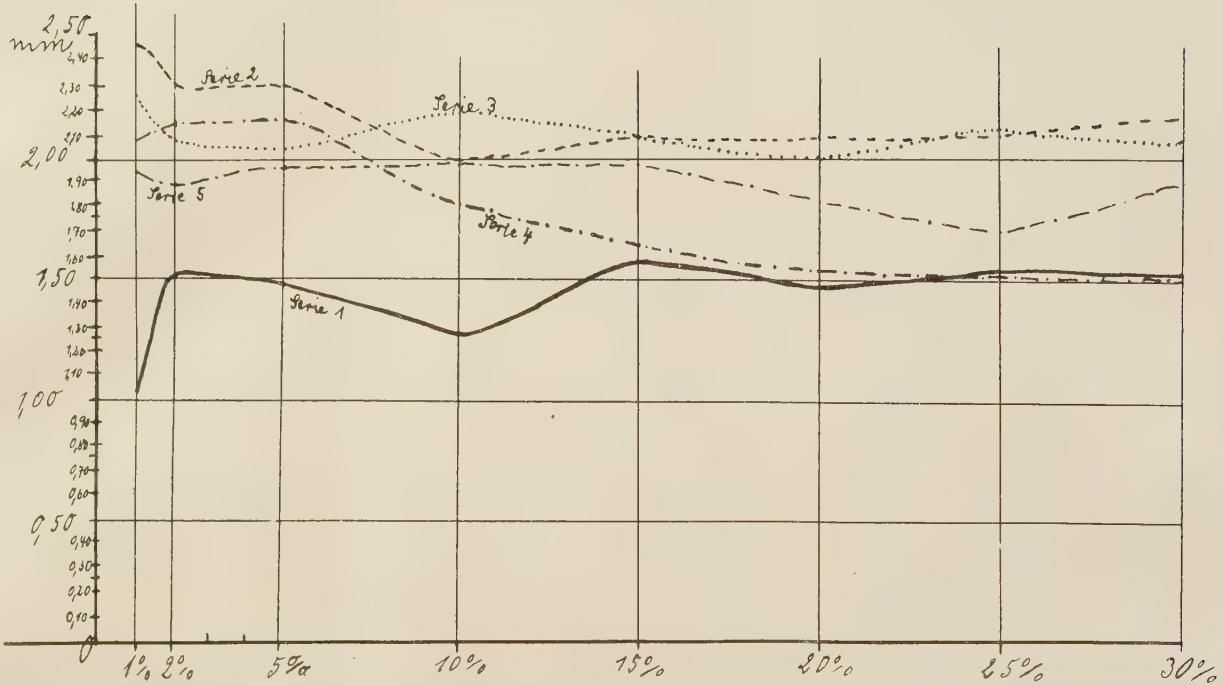
Tiefungsversuche.

Zur Prüfung auf Ziehbarkeit der Silber-Palladium-Legierungen, die mit der Geschmeidigkeit, bzw. Zähigkeit in verständlichem Zusammenhang steht, wurde der Tiefungsapparat von Erichsen unter Verwendung des 3-mm-Stempels benutzt. Es wurden die Durchschnittswerte (Tabelle 7) von je 3 Messungen zu Kurven zusammengestellt, die in Tafel 8 wiedergegeben sind.

Zusammensetzungen	1 %	2 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1. Serie	1,04	1,51	1,48	1,27	1,57	1,48	1,54	1,53
2. Serie	2,45	2,30	2,30	2,00	2,10	2,10	2,10	2,15
3. Serie	2,25	2,08	2,05	2,18	2,10	2,00	2,13	2,07
4. Serie	2,09	2,14	2,16	1,80	1,65	1,55	1,52	1,50
5. Serie	1,93	1,88	1,95	1,97	1,97	1,80	1,73	1,85

Tabelle 7: Tiefungswerte.

Die Tiefungswerte ergaben folgende Kurven:



Palladiumzusatz zu Silber.

Tafel 8: Tiefungskurven.

Stellt man die Ergebnisse wiederum nach dem Palladiumgehalt, von 10% beginnend, Anlieferungszustand und Wärmebehandlung in einer Tabelle (Tabelle 9) zusammen, so erkennt man, daß bei einer Wärmebehandlung von 500° bei langsamer Abkühlung höhere Tiefungswerte sich ergeben als im abgeschreckten Zustand. Bei einer Wärmebehandlung von 800° kommt dieser Unterschied nicht zum Ausdruck. Mit Zunahme des Palladiumgehaltes nimmt der Tiefungswert bei den bei 500° behandelten Blechen ab. Bei der Serie, die sich auf 800° bezieht, kommt der Palladiumgehalt nicht zum Ausdruck.

Tiefungszahlen von 10% bis 30% Pd-Zusatz.

Palladium-Gehalt	Auslieferungs-zustand	einstündiges Erhitzen auf 500°		einstündiges Erhitzen auf 800°	
		langsam abgek.	in Eiswasser abgeschreckt	langsam abgek.	in Eiswasser abgeschreckt
10% Pd	1,27 mm	1,97 mm	1,80 mm	2,18 mm	2 mm
15% Pd	1,57 „	1,97 „	1,65 „	2,10 „	2,10 „
20% Pd	1,48 „	1,80 „	1,55 „	2 „	2,10 „
25% Pd	1,54 „	1,73 „	1,52 „	2,13 „	2,10 „
30% Pd	1,53 „	1,85 „	1,50 „	2,07 „	2,15 „

Tabelle 9.

IV.

Feingefüge.

Durch die mikroskopische Betrachtung polierter und angeätzter Bleche sollten folgende Fragen geklärt werden:

1. Besteht die Legierung aus homogenen Mischkristallen, enthält sie also wie ein reines Metall nur gleichartige Kristalle, oder hat sie einen heterogen Aufbau?

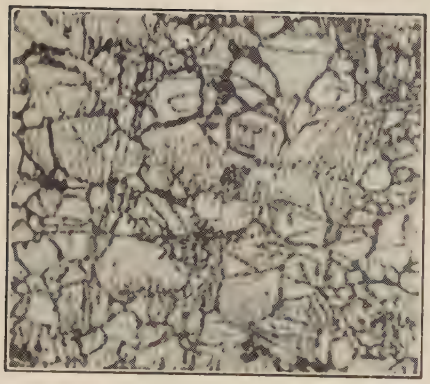
2. Haben die verschiedenen Legierungen ein grundsätzlich verschiedenes Gefüge?

3. Treten Oxydationserscheinungen auf?

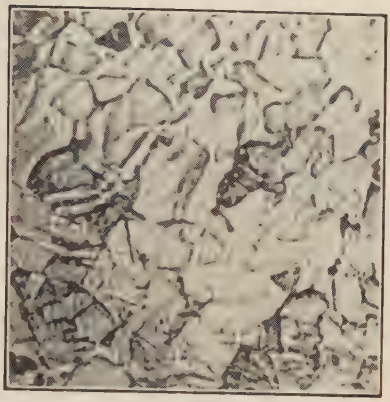
Als Aetzmittel wurden entweder konzentrierte Salpetersäure, die schnell einige Male mit dem Wattebausch unter Fingerdruck bis zur leichten Braunfärbung über die polierte Fläche der Bleche gewischt wurde, oder eine 10%ige Ammoniumpersulfatlösung mit Cyankalium verwendet. Da sich letztere leicht zersetzt, wurde die Anätzung so durchgeführt, daß man einen Tropfen von der 10%igen Ammonium-

persulfatlösung auf die polierte Blechfläche gab und ihn mit einem mit konzentrierter Cyankaliumlösung getränkten Wattebausch auseinanderwischte, bis deutlicher Cyangeruch sich bemerkbar machte. Dies geschieht schon nach einigen Sekunden. Als die beste Aetzmethode erwies sich die letztere, da sie langsamer als Salpetersäure das Metallblech angreift und somit eine Ueberätzung vermieden werden kann.

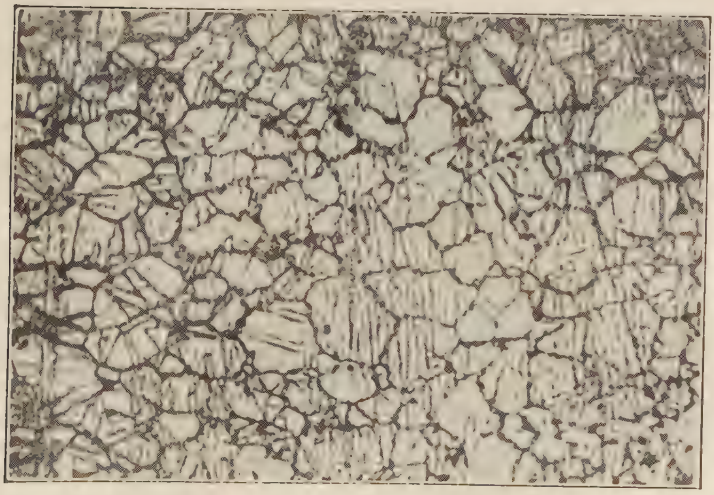
Silber + 2% Palladiumzusatz. (300fache Vergrößerung)



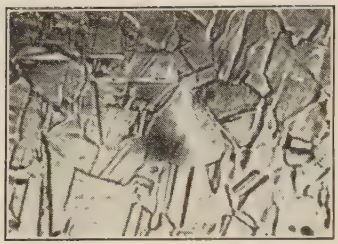
Silber + 10% Palladiumzusatz.
(300fache Vergrößerung)



Silber + 15% Palladiumzusatz.
(300fache Vergrößerung)



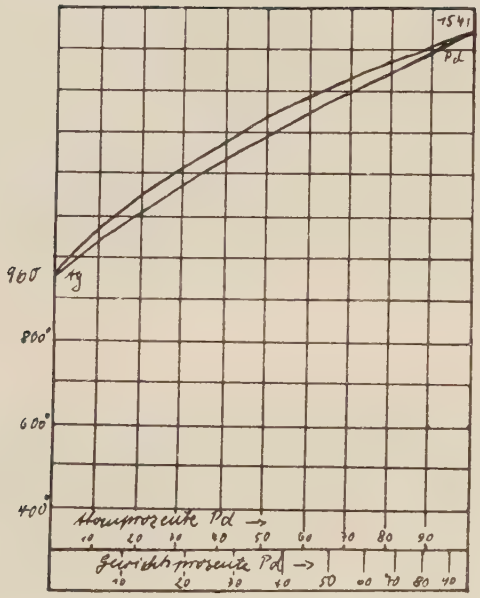
Silber + 20% Palladiumzusatz. (300fache Vergrößerung)



Silber + 25% Palladiumzusatz. (300fache Vergrößerung)

Silber + 30% Palladiumzusatz. (300fache Vergrößerung)

1. Aus den obigen Schliffbildern geht deutlich hervor, daß zwischen den Komponenten Silber und Palladium in jedem Verhältnis Mischkristalle auftreten. Sie zeigen die übliche polygonale Form und sind bei den verschiedenen Silber-Palladium-Konzentrationen gleichartig. Auch der Walzeffekt ist trotz der Wärmebehandlung noch erkennbar an den Zwillingskristallen. Also: Silber-Palladium-Bleche haben bei jedem Prozentgehalt von Palladium homogene Struktur, d. h. die Komponenten sind im geschmolzenen und erkalteten Zustand der Legierung miteinander löslich. Das beweist auch das nachstehende Zustandsdiagramm:



Zustandsdiagramm [5]) von Ag—Pd

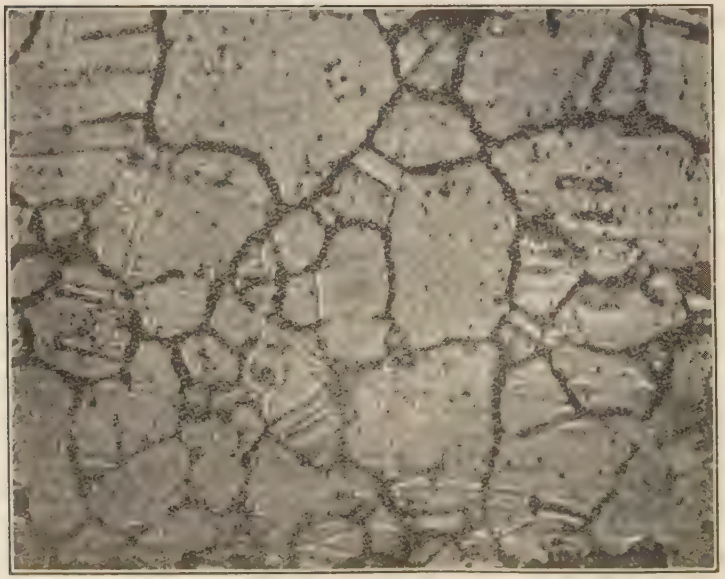
2. Was die Frage 2 angeht, so ist aus allen oben gezeigten Bildern ersichtlich, daß die Bleche bei jedem Palladiumzusatz ein gleichartiges Gefüge zeigen.

3. Zur Beantwortung der Frage, ob Oxydationserscheinungen auftreten, kommen 2 Schliffbilder zur Abbildung, auf denen sich sehr deutlich interkristalline Ausscheidungen bemerkbar machen.

---

[5]) Zustandsdiagramm, entnommen aus der Deutschen Dentistischen Wochenschrift, Sonderdruck aus Nr. 25, 1936: „Palladium-Silber-Legierungen" von Dr. Spanner.

Silber + 1% Palladiumzusatz, 1 Std. auf 800°, langsam abgekühlt, 300fache Vergrößerung.



Silber + 10% Palladiumzusatz, 1 Std. auf 800°, langsam abgekühlt, 300fache Vergrößerung.

Diese Schliffbilder stammen von den Blechen, die eine Stunde lang auf 800° erhitzt und dann langsam abgekühlt wurden. Bei den Blechen im Anlieferungszustand und denen, die bis 500° erhitzt wurden, konnten diese Erscheinungen nicht festgestellt werden. Da nichts anderes als Oxydation die Ursache der interkristallinen Ausscheidung (breite Korngrenzen) sein kann, wurde ein darauf hinzielender Kontrollversuch gemacht, bei dem das Blech statt auf 800° nun auf 900° eine Stunde lang erhitzt und dann langsam abgekühlt wurde. Aeußerlich war da schon mit dem bloßen Auge eine Veränderung erkennbar: Statt der vorher glatten und blanken Oberfläche war jetzt eine rauhe, stumpfe Oberfläche entstanden, die hier und da stecknadelspitzgroße Erhebungen und überall sonst winzige schwarze Punkte aufweist. Aus diesem Versuch lassen sich einwandfrei die oben gezeigten interkristallinen Ausscheidungen als Oxydationsprodukte erklären. Es muß also möglichst, um solche Erscheinungen zu vermeiden, darauf geachtet werden, daß Silber-Palladium-Bleche nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Temperaturen von 800° dürften demnach für sie zu hoch sein.

V.

Zusammenfassung:

Aus allen Untersuchungen kann folgendes festgestellt werden:

1. Bei den Blechen der binären Legierung aus Silber-Palladium mit ansteigendem Palladiumgehalt liegt die Resistenzgrenze gegen Verfärbung durch Schwefelwasserstoff bei 15% Palladiumzusatz zu Silber, d. h. oberhalb 15% Pd-gehalt sind alle Bleche gegen Schwefelwasserstoffeinwirkung resistent.

2. Alle Silber-Palladiumbleche mit ansteigendem Palladiumgehalt zeigen mit Gold, zu einem Element kombiniert, keine Arbeitsspannung. Die absolute Spannungsdifferenz nimmt mit Zunahme des Palladiumgehaltes ab. Die im Anlieferungszustand gemessenen Bleche zeigen größere Potentialwerte als die Bleche mit Wärmevorbehandlung.

3. Mit Zunahme des Palladiumgehaltes nimmt die Zähigkeit ab. Durch langsames Abkühlen nach der Wärmevorbehandlung ergibt sich selbstverständlich eine größere Zähigkeit als durch Abschrecken.

4. Bei einer Wärmebehandlung von 500° und langsamer Abkühlung ergeben sich höhere Tiefungswerte als im abgeschreckten Zustande. Bei einer Wärmebehandlung von 800° kommt dieser Unterschied nicht zum Ausdruck. Die Tiefungswerte nehmen mit Zunahme des Palladiumgehaltes von 10% an — wenn man von dem Anlieferungszustand absieht — ab. Dies gilt vor allem für Silber-Palladium-Legierungen, die nach Erhitzen auf 500° abgeschreckt wurden. Bei 800 Wärmebehandlung scheint der Palladiumgehalt nicht wesentlich von Einfluß zu sein.

5. Bei jeder Silber-Palladium-Konzentration bilden sich homogene Mischkristalle gleichartigen Charakters. Oxydationserscheinungen können bei einer Wärmebehandlung von 800° auftreten. Es muß daher möglichst vermieden werden, Silber-Palladium-Bleche längere Zeit an der Luft diesen hohen Temperaturen auszusetzen.

Schrifttum.

Akademie für Zahnärztliche Fortbildung der „Zahnärztlichen Mitteilungen", Nr. 5, 12. Juli 1936: „Die Ursachen der Verfärbung von Metallprothesen im Munde", von Prof. Dr. Schönbeck.

Lehrbuch für Materialkunde von Prof. Dr. Schönbeck.

Sonderdruck aus der Deutschen Dentistischen Wochenschrift Nr. 25, 1936: „Palladium-Silber-Legierungen", von Dr. Spanner.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Schönbeck meinen ergebensten Dank für die freundliche Ueberlassung dieses Themas und die freundliche Unterstützung und Anregung zu dieser Arbeit zu sagen.

Auch danke ich der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H., Platinschmelze Hanau, für die freundliche Bereitstellung der Silber-Palladium-Legierungen mit ansteigendem Palladiumgehalt.

Lebenslauf.

Am 15. April 1912 wurde ich, Gerhard Haubenreißer, als Sohn des Bürovorstehers Hermann Haubenreißer in Berlin geboren. Besuchte später die Fichte-Realschule und von Untersekunda an das Hohenzollern-Reform-Realgymnasium in Berlin-Schöneberg. Nach bestandener Reifeprüfung Ostern 1932 studierte ich Zahnheilkunde auf dem zahnärztlichen Institut der Universität Berlin. Im Sommer 1934 ging ich in den freiwilligen studentischen Arbeitsdienst. Nach 8semestrigem Studium in Berlin bestand ich am 27. März 1936 in Berlin mit „gut" das zahnärztliche Staatsexamen. Ab 1. April 1936 bin ich in eigener, neugegründeter Praxis tätig.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß ich evangelisch und arischer Abstammung bin und die deutsche Staatsangehörigkeit besitze.